

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

03
B3

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72935 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03470 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2001 (27.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 15 086.1 28. März 2000 (28.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEIDENFELDER, Thomas [DE/DE]; Friedensstrasse 2a, 67354 Römerberg (DE). WAGENBLAST, Gerhard [DE/DE]; Am Jude-nacker 8, 67157 Wachenheim (DE). DETERING, Jürgen [DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE). HABECK, Thorsten [DE/DE]; In der Oelkeller 8, 67149 Meckenheim (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UV-ABSORBING MIXTURE WITH TEXTILE FIBRE AFFINITY

(54) Bezeichnung: TEXTILFASERAFFINE UV-ABSORBER-MISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to a mixture, comprising (A) 10 to 90 wt. % of at least one C₆ to C₁₈ alkyl ester, or C₃ to C₈ cycloalkyl ester of 2-cyano-3,3-diphenylacrylic acid and (B) 90 to 10 wt. % of at least one further compound, with at least one UV absorption maximum in the range 280 to 450 nm and structurally different from compound (A). Said mixture is suitable for the protection of human skin from damaging UV radiation and for the protection of coloured textile materials from colour fading.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betruft eine Mischung aus : (A) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines C₆- bis C₁₈-Alkylesters oder C₃- bis C₈-Cycloalkylesters der 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure und (B) 90 bis 10 Gew.-% mindestens einer weiteren Verbindung, welche mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 450 nm aufweist und strukturell verschieden von den Verbindungen (A) ist. Diese Mischung eignet sich als textilfaseraffine UV-Absorber zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe.

WO 01/72935 A2

Textilfaseraffine UV-Absorber-Mischung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus

(A) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines C₆- bis C₁₈-Alkylesters oder C₅- bis C₈-Cycloalkylesters der
10 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure und

(B) 90 bis 10 Gew.-% mindestens einer weiteren Verbindung, welche mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 450 nm aufweist und strukturell verschieden von den Verbindungen (A) ist.
15

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Mischung als textilfaseraffine UV-Absorber, weiterhin ein
20 Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, weiterhin ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, weiterhin eine Textilwaschmittel- sowie eine Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, welche diese faseraffine UV-Absorber-Mischung enthalten und weiterhin textiles Material, welches diese faseraffine UV-Absorber-Mischung enthält.
25

Die schädigenden Auswirkungen der UV-Strahlung des Sonnenlichtes
30 auf die menschliche Haut beschränken sich nicht nur auf eine vorzeitige Hautalterung und die Bildung von Hauterythemen (Hautrötungen, Sonnenbrand). Wird die Haut zu lange und zu intensiv der UV-Strahlung ausgesetzt, so erhöht sich zusätzlich die Gefahr, an Hautkrebs zu erkranken. Vornehmlich verantwortlich für die Hautrötung und das erhöhte Hautkrebsrisiko ist der UV-B-Anteil der
35 UV-Strahlung, d.h. der Bereich von ca. 280 bis ca. 315 nm. Das Maximum der Erythemen-Wirkung liegt bei 308 nm.

Textilien absorbieren UV-Strahlung und schützen somit als physikalische Barriere die Haut vor den schädigenden Einflüssen des
40 Sonnenlichtes ("textiler Hautschutz"). Allerdings ist die hautschützende Wirkung der Textilien von vielen Faktoren wie Fasertyp, Gewebekonstruktion, Stoffgewicht, Farbe, Feuchtigkeitsgehalt oder Art der Ausrüstung bzw. Veredlung abhängig. So bietet
45 gerade Sommerkleidung in Form von leichten und hellen Baumwoll-

textilien nur einen schwachen und damit unzulänglichen Schutz vor UV-Strahlung.

Eine zu hohe Dosis an UV-Strahlung kann nicht nur Hautschäden
5 verursachen, sie ist auch maßgeblich verantwortlich für die durch
Sonnenlicht induzierte Verbläufung von farbigen Textilien. Deshalb
besteht ein hohes Interesse, sowohl farbige Textilien als auch
die menschliche Haut vor den schädigenden Einwirkungen der UV-
Strahlung zu schützen.

10

Bislang werden hauptsächlich übliche optische Aufheller zur Ver-
edlung und zum Schutz der Textilien selbst und auch zum textilen
Hautschutz eingesetzt, insbesondere solche auf Stilben- und Tria-
zin-Basis wie beispielsweise in der EP-A 682 145, GB-A 2 313 375
15 oder der EP-A 728 749 beschrieben. Die Mittel sind aber in ihrer
Wirkung noch verbesserungsbedürftig und weisen eine Reihe von
Nachteilen auf. Wesentliche Nachteile sind ihre schlechte Formu-
lierbarkeit und ihre mangelnde Löslichkeit im jeweiligen Anwen-
dungsmedium.

20

Aus der WO 97/44422 ist bekannt, daß Sonnenschutzmittel insbeson-
dere aus der Gruppe der Phenylbenzotriazole, Dibenzoylmethane,
p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Salicylsäureester,
stickstofffreien 2-Hydroxybenzophenone, Phenylbenzimidazole und
25 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureester sowie Mischungen hieraus -
allerdings ohne Hinweise auf die jeweiligen Mischungsverhältnisse
- gefärbtes textiles Material vor dem Verblässen der Farbe schüt-
zen. Als Beispiele für 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureester werden
der 2-Ethyl- und der 2-Ethylhexylester genannt. Experimentelle
30 Beispiele werden mit 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat (Parsol® MCX)
und 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-amylphenyl)-2H-benzotriazol (Ti-
nuvin® 328) beschrieben.

In der WO 96/03486 werden im wesentlichen die gleichen Sonnen-
35 schutzmittel, wie sie in der WO 97/44422 genannt werden, glei-
chermaßen als Mittel zum Schutz von gefärbtem textilem Material
vor dem Verblässen der Farbe beschrieben. Diese Mittel sind aber
in ihrer Wirkung ebenfalls noch verbesserungsbedürftig und weisen
eine Reihe von Nachteilen auf.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, in ihrer Wirkung ver-
besserte faseraffine UV-Absorber-Systeme bereitzustellen, welche
die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

45 Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung aus den Verbin-
dungen (A) und (B) gefunden.

Der C₆- bis C₁₈-Alkoholrest in den Estern (A) kann linear oder ein- oder mehrfach verzweigt sein, er kann natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Derartige Alkohole können beispielsweise Fettalkohole, Oxo-Alkohole, Ziegler-Alkohole oder Guerbet-
5 Alkohole sein. Typische Beispiele für derartige Verbindungen (A) sind der n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl, 2-Ethylhexyl-, n-Nonyl-, iso-Nonyl-, n-Decyl, n-Dodecyl-, n-Tridecyl-, iso-Tridecyl-, n-Tetradecyl-, n-Pentadecyl-, n-Hexadecyl-, n-Heptadecyl-, n-Octadecyl oder Eicosylester. Es können auch ungesättigte Alkoholreste wie der Oleyl-, Linolyl- oder der Linolenyl-Rest auftreten.
10 Es können auch Mischungen derartiger Ester vorliegen.

Als C₅- bis C₈-Cycloalkanolreste in den Estern (A) kommen beispielsweise Cyclopentyl-, 2- oder 3-Methylcyclopentyl-, Cyclohexyl-, 2-, 3- oder 4-Methylcyclohexyl-, Dimethylcyclohexyl-, Cycloheptyl- oder Cyclooctyl-Reste in Betracht.
15

Bevorzugt werden lineare oder ein- oder mehrfach verzweigte C₈- bis C₁₃-Alkylester der 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure. Der entsprechende 2-Ethylhexylester ist als Uvinul® N-539 T der BASF Aktiengesellschaft im Handel.
20

Von großer Bedeutung ist das Mischungsverhältnis der Verbindungen (A) mit den Verbindungen (B). Jede der beiden Komponenten muß zu
25 einem Anteil von mindestens 10 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Mischung vorliegen. Bevorzugt wird eine Mischung aus 20 bis 80 Gew.-% (A) und 80 bis 20 Gew.-% (B), insbesondere aus 30 bis 70 Gew.-% (A) und 70 bis 30 Gew.-% (B), vor allem aus 40 bis 60 Gew.-% (A) und 60 bis 40 Gew.-% (B).

30

Als Verbindungen (B) können meist handelsübliche Sonnenschutzmittel verwendet werden, welche mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 450 nm aufweisen und strukturell verschieden von den Verbindungen (A) sind.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mischung solche Verbindungen (B), die mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 330 bis 380 nm aufweisen.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mischung solche Verbindungen (B), die mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 315 nm (UV-B-Bereich) mit einem E₁-Wert von mindestens 200, insbesondere von mindestens 250, und mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) mit einem E₁-Wert von
45 mindestens 200, insbesondere von mindestens 250, aufweisen.

4

Sonnenschutzmittel wie die Verbindungen (B) weisen im UV-Absorptionsspektrum eine oder mehrere Banden auf. Unter UV-Absorptionsmaxima sind hier die zu den entsprechenden lokalen oder absoluten Maxima im UV-Spektrum der jeweiligen Verbindung gehörigen Banden, gemessen in üblichen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Methanol bei Raumtemperatur, zu verstehen.

Der $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ -Wert bezeichnet die Extinktion der Verbindung (B), welche in Lösung bei einer Konzentration von 1 Gew.-% und einer Schichtdicke von 1 cm gemessen wird. Als Lösungsmittel wird hierbei üblicherweise Dichlormethan eingesetzt, die Verwendung anderer für derartige UV-Messungen üblicher Lösungsmittel erbringt keine grundsätzlich verschiedenen Werte.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mischung solche Verbindungen (A) und solche Verbindungen (B), die im Temperaturbereich von 10 bis 35°C ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln eine gemeinsame homogene flüssige Phase ausbilden. Diese gemeinsame homogene flüssige Phase kann meist als Lösung der einen Komponente in der anderen aufgefaßt werden. Der Vorteil solcher homogenen Mischungen ist insbesondere deren einfache Herstellbarkeit und deren bessere Applizierbarkeit.
- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Mischung solche Verbindungen (B), die einen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten log P von mindestens 1,9, insbesondere von mindestens 2,5, vor allem von mindestens 3,3 aufweisen. Log P kann experimentell bestimmt oder berechnet werden. Beide Verfahren werden in Chemical Reviews Volume 71, No. 5, Seiten 52-5-616 (1971) beschrieben.

Vorzugsweise werden die Verbindungen (B) ausgewählt aus der Gruppe der

- 35 (a) Phenylbenzotriazole,
(b) Dibenzoylmethane,
(c) Ester der p-Aminobenzoesäure,
(d) Ester der Zimtsäure,
40 (e) Ester der Salicylsäure,
(f) stickstofffreien 2-Hydroxybenzophenone,
(g) Phenylbenzimidazole,
(h) von den Verbindungen (A) strukturell verschiedenen Acrylate,
(i) Diarylbutadiene,
45 (j) aminosubstituierten Hydroxybenzophenone und
(k) Triazine.

5

Typische UV-absorbierende Phenylbenzotriazole (a) sind:

- 2,2'-Hydroxy-5-methylphenyl-benzotriazol,
2,2'-Hydroxy-5-tert.-octylphenyl-benzotriazol,
5 2-Hydroxy-3-sec.-butyl-5-tert.-butyl-benzotriazol (Tinuvin® 350),
2-Hydroxy-3-dodecyl-5-methylphenyl-benzotriazol (Tinuvin® 571),
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol (Tinuvin® P),
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-n-octylphenyl (Tinuvin® 329),
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di(2'-phenylisopropyl)-phenol (Tinu-
10 vin® 234),
2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-di(tert.-butyl)-phenol (Tinuvin®
320),
2-(6-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-tert.-butylphenol
(Tinuvin® 326),
15 2-(6-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-2,6-di-tert.-butylphenol (Tinu-
vin® 327),
2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-amylphenyl)-2H-benzotriazol (Tinu-
vin® 328),
Mischung aus β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-
20 phenyl]-propionsäure-polyoxyethylenglykolester und Polyoxyethyl-
englykol-bis- β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-
phenyl]-propionat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht
>600 (Tinuvin® 1130),
Cocoyl-2-[2'-Hydroxy-3'-(cocoyl-dimethyl-butanoat)-5'-methylphe-
25 nyl]-benzotriazol,
Cocoyl-3-[3'-(2H-benzotriazol-2'-yl)-5-tert.-butyl-4'-hydroxyphe-
nyl]-propionat,
2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrame-
thylbutyl)]-phenol (Tinuvin® 360),
30 2-(2H-1,2,3-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-me-
thyl-3-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxa-
nyl}propyl)-phenol.

Typische UV-absorbierende Dibenzoylmethane (b) sind:

- 35 3-(4-Isopropyl-phenyl)-3-phenyl-propan-1,3-dion (Eusolex® 8020),
1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Uvi-
nul® BMBM),
1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion.

40

Typische UV-absorbierende Ester der p-Aminobenzoesäure (c) sind:

- Ethyl-4-bis-(hydroxypropyl)-aminobenzoat (Amerscheen® P),
2,3-Dihydroxypropyl-4-aminobenzoat (Nipa® GMPA),
45 Menthyl-2-aminobenzoat (Sunarome® UVA),
2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat (Escalol® 507),
Amyl-4-dimethylaminobenzoat,

- Ethyl-4-dimethylaminobenzoat,
Butyl-4-dimethylaminobenzoat,
Octyl-4-dimethylaminobenzoat,
Lauryl-4-dimethylaminobenzoat,
5 Oleyl-4-dimethylaminobenzoat,
4-Bis- (polyethoxy) -4-aminobenzoessäure-polyethoxyethylester (Uvinul® P-25),
N-propoxyliertes Ethyl-4-aminobenzoat.
- 10 Typische UV-absorbierende Ester der Zimtsäure (d) sind:
- 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat (Uvinul® MC80, Parsol® MCX),
2-Ethoxyethyl-4-methoxycinnamat,
Propyl-4-methoxycinnamat,
15 iso-Amyl-4-methoxycinnamat,
Cyclohexyl-4-methoxycinnamat,
iso-Propyl-4-methoxycinnamat,
Octyl-cinnamat,
Ethyl-4-isopropylcinnamat,
20 Ethyl- α -cyano- β -phenyl-cinnamat,
2-Ethylhexyl- α -cyano- β -phenyl-cinnamat.

Typische UV-absorbierende Ester der Salicylsäure (e) sind:

- 25 2-Ethylhexyl-salicylat (Sunarome® WMO),
3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-2-hydroxybenzoat,
3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-2-acetamidobenzoat,
2-Ethylhexyl-2-(4-phenylbenzoyl)benzoat,
4-Isopropylbenzyl-salicylat,
30 Amylsalicylat,
Menthylsalicylat,
Homomethylsalicylat,
Phenylsalicylat,
Benzylsalicylat,
35 iso-Decylsalicylat.

Typische UV-absorbierende stickstofffreie 2-Hydroxybenzophenone (f) sind:

- 40 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Uvinul® M40),
2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenon (Spectra-Sorb® UV-24),
2,4-Dihydroxy-benzophenon (Uvinul® 3000),
2,2',4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon (Uvinul® D-50),
2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon (Uvinul® D-49),
45 2,2-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon (Uvinul® 3049),
2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)-benzophenon,
2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)-benzophenon (Uvinul® 3008),

- 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methyl-benzophenon (Mexenone®),
 4-Phenyl-benzophenon,
 2-Ethylhexyl-4'-phenyl-benzophenon-2-carboxylat,
 2-Hydroxy-3-carboxy-benzophenon,
 5 Benzophenon-3-cocoylacetat-ether,
 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure (Uvinul® MS 40) und
 deren Natriumsalz,
 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-benzophenon-5,5'-bissulfonsäure und
 deren Natriumsalz (Uvinul® DS 49).

10

Typische UV-absorbierende Phenylbenzimidazole (g) sind:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (Eusolex® 232) und deren Ka-
 lium-, Natrium- und Triethanolaminsalze,
 15 2-[5,6-Disulfo-(1H-benzimidazol-2-yl)-phenyl]-1H-benzimida-
 zol-5,6-disulfonsäure.

Typische UV-absorbierende, von den Verbindungen (A) strukturell
 verschiedene Acrylate (h) sind:

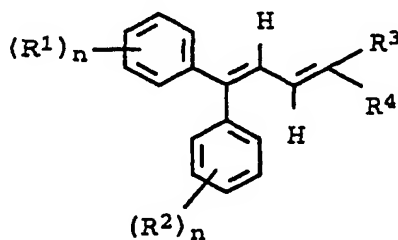
20

- 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure,
 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure-ethylester,
 2-Cyano-3-(4-methoxyphenyl)-acrylsäure,
 2-Cyano-3-(4-methoxyphenyl)-acrylsäure-hexylester.

25

Typische UV-absorbierende Diarylbutadiene (i) sind insbesondere
 4,4-Diarylbutadiene der Formel I, wie sie in der DE-A 198 28 463
 für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen beschrieben
 sind:

30



I

35

- 40 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration
 oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unab-
 hängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R²

45

8

- Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,
- 5 wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;
- R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN;
- 10 R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶;
- R⁵ Wasserstoff, [X]_o-R⁷, C₁-C₆-Alkylen-SO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-PO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-N(R⁸)₃⁺ A⁻;
- 15 R⁶ [X]_o-R⁷, C₁-C₆-Alkylen-SO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-PO₃Y, C₁-C₆-Alkylen-N(R⁸)₃⁺ A⁻;
- X -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-,
- 20 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-Z-;
- A Cl, Br, J, SO₄R⁹;
- Y Wasserstoff, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, N(R⁸)₄⁺;
- 25 Z O, NH;
- R⁷ und R⁸
- 30 Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Acyl;
- R⁹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl;
- n 1 bis 3;
- 35 o 1 bis 150

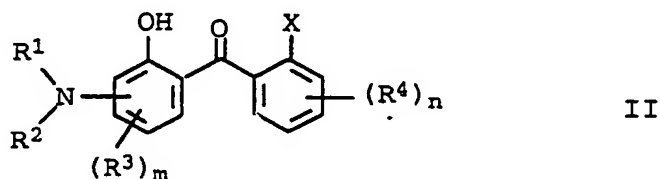
Bezüglich der näheren Spezifizierung der Strukturen der 4,4-Diarylbutadiene der Formel I und Beispiele für solche Verbindungen I

40 wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die Offenbarung der DE-A 198 28 463 verwiesen. Als ein typisches Beispiel für einen Vertreter einer solchen Verbindung (i) soll 1,1-Bis-(neopentylloxycarbonyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien genannt werden.

Typische UV-absorbierende aminosubstituierte Hydroxybenzophenone (j) sind insbesondere solche der Formel II, wie sie in der deutschen Patentanmeldung Az. 199 17 906.9 für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen beschrieben sind:

5

10



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können;

20

R³ und R⁴ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Nitrilgruppe, Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

25

X Wasserstoff, COOR⁵, CONR⁶R⁷;

30

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, -(Y-O)_o-Z, Aryl;

Y -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-CH₂-;

35

Z -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃;

m 0 bis 3;

40 n 0 bis 4;

o 1 bis 20

Bezüglich der näheren Spezifizierung der Strukturen der aminosubstituierten Hydroxybenzophenone der Formel II und Beispiele für solche Verbindungen II wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die Offenbarung der deutschen Patentanmeldung Az. 199 17

45

906.9 verwiesen. Als ein typisches Beispiel für einen Vertreter einer solchen Verbindung (j) soll 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure-n-hexylester genannt werden.

- 5 Die UV-Absorber aus der Gruppe der Diarylbutadiene (i) und der aminosubstituierten Hydroxybenzophenone (j) eignen sich jeweils auch alleine als textilfaseraffine UV-Absorber in auf textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und/oder zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe. Die nachfolgenden Aussagen in Hinblick auf die Anwendungen der erfindungsgemäßen Mischung gelten gleichermaßen auch für die Diarylbutadiene (i) und die aminosubstituierten Hydroxybenzophenone (j) allein.

- 15 Typische UV-absorbierende Triazine (k) sind:

2,4,6-Triänilino-4-(carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (Uvinul® T-150),

- 2-Ethylhexyl-4-[[4-{4-[tert.-butylamino)carbonyl]änilino}-6-(4-{[2-ethylhexyl]oxy}carbonyl)änilino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino}-benzoat,
20 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-di-[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxyphenyl]-1,3,5-triazin.

- 25 Vertreter der Verbindungen (B) des Typs (a) bis (h) und (k) sind im übrigen in der WO 97/44422 und der WO 96/03486 beschrieben.

- Neben den Verbindungen des Typs (a) bis (k) können als Verbindungen (B) weiterhin beispielsweise auch noch die folgenden verwendet werden:

- 3-(4-Methylbenzyliden)-bornan-2-on (Eusolex® 6300),
5-(3,3-Dimethyl-2-norbornyliden)-3-penten-2-on,
3-Benzyliden-bornan-2-on,
35 Digalloyl-trioleat,
2-Hydroxy-1,4-naphthalendion,
5-Methyl-2-phenylbenzoxazol,
Dibenzaldehydamin,
Dianisoylmethan,
40 Methyleugenol,
2-Amino-6-hydroxypurin,
N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-N'-methyl-N'-phenylformamidin (Givosorb® UV1),
N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-N'-ethyl-N'-phenylformamidin (Givosorb® UV2),
45 3-(4'-Methylbenzyliden)-campher (Uvinul® MBC95),
N¹-(2-Ethoxyphenyl)-N²-(2-ethylphenyl)-ethandiamid,

N¹-(2-Ethoxyphenyl)-N²-(4-dodecaphenyl)-ethandiamid,
2-Ethylhexyl-2-cyano-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yliden)-ethanoat,
1,1-Dicyano-2-(4-butyloxy)phenyl-2-phenyl-ethen.

5

Bisweilen kann es von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäße Mischung aus den Komponenten (A) und (B) Antioxidantien und/oder Radikalfänger enthält oder zusammen mit solchen in ihrer Verwendung als textilfaseraffine UV-Absorber eingesetzt wird.

10

Zu den Antioxidantien und Radikalfängern, die hier zur Anwendung gelangen können, zählen alle üblichen derartigen Verbindungen, insbesondere jedoch:

- 15 • substituierte Phenole, Hydrochinone und Brenzcatechine wie 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4,6-Tri-t-butylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxyphenol, 3-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), Propyl-, Octyl- und Dodecylgallat oder tert.-Butylhydrochinon
- 20 • Ascorbin-, Milch-, Citronen- und Weinsäure und deren Salze
- Tocopherol (Acetyl- α -tocopherol)
- 25 • Diazobicyclo[2,2,2]octan
- übliche aromatische Amine
- übliche organische Sulfide
- 30 • übliche sterisch gehinderte Amine wie Uvinul® 4049H, Uvinul 4050H und Uvinul 5050H (vertrieben von BASF Aktiengesellschaft)

- 35 Die erfindungsgemäße Mischung aus den Komponenten (A) und (B) eignet sich in hervorragender Weise als textilfaseraffine UV-Absorber-Mischung. Zum einen schützt die erfindungsgemäße Mischung in auf textiles Material aufgebracht Form die menschliche Haut vor schädigender UV-Strahlung. Zum anderen schützt die erfindungsgemäße Mischung gefärbtes textiles Material vor Verblässung der
- 40 Farbe. Vorzugsweise treten beide Schutzeffekte gleichzeitig auf.

Textiles Material, worauf die erfindungsgemäße Mischung der vorliegenden Erfindung aufziehen und dort ihre Schutzwirkung entfalten kann, umfaßt insbesondere Bekleidungsartikel, d.h. Textilien, 45 die auf der menschlichen Haut getragen werden, aber auch Haus- und Gartenartikel aus oder mit gefärbten Textilien wie Markisen

12

und Sonnenschirme, die intensiver Sonnenbestrahlung ausgesetzt sind. Vorzugsweise besteht dieses zu schützende textile Material aus Cellulose (Baumwolle) oder enthält Cellulose, beispielsweise sind hier Bekleidungstextilien aus Baumwolle oder Baumwoll-Poly-
5 ester-Mischungen von Interesse.

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen ist auch ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße
10 Mischung auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-
15 Strahlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Mischung auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Mischung auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Mischung auf textiles Material bei der Textilwäsche
30 und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Mate-
35 rial, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Mischung auf textiles Material bei der Textilausrüstung, also bei der Herstellung der Textilien, aufbringt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Ver-
40 fahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße Mischung auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung auf-
bringt.

45

13

Der UV-Schutzfaktor UPF ("Ultraviolet Radiation Protection Factor") von Textilien wird gemäß der australischen/neuseeländischen Norm AS/NZS 4399:1996 mittels einer in vitro-Methode gestimmt. Gemessen wird die UV-Durchlässigkeit des textilen Objektes. Aus
 5 der spektralen Transmission läßt sich anhand der nachfolgenden Gleichung der Schutzfaktor direkt ermitteln:

$$\begin{aligned}
 & \int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times d\lambda \\
 \text{UPF} = & \frac{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times T_{\lambda} \times d\lambda}{\int_{\lambda = 280 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} S_{\lambda} \times E_{\lambda} \times d\lambda}
 \end{aligned}$$

wobei: S_{λ} = Spektraleinstrahlung der Sonne im UV-Bereich bei der
 20 Wellenlänge λ
 E_{λ} = spektrale Erythemwirksamkeit der UV-Strahlung bei der
 Wellenlänge λ
 T_{λ} = spektrale Durchlässigkeit des Textilen Objektes bei
 Wellenlänge λ

25 Die erfindungsgemäße Mischung kann bei der Ausrüstung des textilen Materials, also bei der Herstellung der Textilien, oder bei der Pflege des fertigen textilen Gegenstandes, also bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung,
 30 handlung, aufgebracht werden.

Unter Textilausrüstung ("Textilveredlung") versteht man die Arbeitsprozesse bei der Herstellung von Textilien, bei denen der Gebrauchswert der Textilien gesteigert wird und durch eine vor-
 35 teilhafte Gestaltung ihrer äußeren Eigenschaften die Textilien verschönert werden. Typische Prozesse zur Gebrauchswertsteigerung sind die Pflegeleichtausrüstung, das Knitterfestmachen und die Krumpfechtausrüstung. Typische Prozesse zur Gestaltung der äußeren Eigenschaften sind das Färben, das Bleichen, das Bedrucken
 40 und das Mercerisieren. Bei der Ausrüstung insbesondere von Stückerzeugnissen werden in der Regel Appreturen eingesetzt, welche die veredelnden Mittel enthalten und denen vorzugsweise auch die erfindungsgemäße Mischung im Sinne der vorliegenden Erfindung zugesetzt wird.

45

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textilwaschmittel-Formulierung, welche 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 5 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (A) und (B) neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält. Dabei kann die Zugabe der Komponenten (A) und (B) im Prinzip separat in die Formulierung erfolgen oder es kann die vorgefertigte Mischung aus (A) und (B) in die Formulierung eingearbeitet werden; letztere Methode ist in vielen Fällen die günstigere, insbesondere wenn (A) und (B) im Temperaturbereich von 10 bis 35°C ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln eine gemeinsame homogene flüssige Phase ausbilden.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung enthält in der Regel als sonstige übliche Bestandteile

(B) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten oder Phosphaten,

20

(C) 0,5 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

(D) 0,5 bis 40 Gew.-% nichtionische Tenside.

25 Geeignete anorganische Builder (B) sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224, GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

35 Geeignete kristalline Silicate (B) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z.B. δ -Na₂Si₂O₅ oder β -Na₂Si₂O₅ (SKS 6 bzw. SKS 7, Hersteller: Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

40

Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat (Britesil® H 20 Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

45 Geeignete anorganische Buildersubstanzen (B) auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt

15

werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

- 5 Übliche Phosphate als anorganische Builder (B) sind Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Komponenten (B) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

10

Die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, vor.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung keine Builder auf Phosphat-Basis oder solche nur bis maximal 5 Gew.-%, insbesondere nur bis maximal 2 Gew.-%.

- 20 Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talg-
25 fettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise

- 30 dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis
35 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und
40 Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-
45 Homologen-Verteilung erhalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

- 5 Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

- Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C₈- bis C₂₄-Olefin-sulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyлтаurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.
- 10
- 15
- 20

- Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.
- 25

- Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, vor allem 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor. Werden C₉- bis C₂₀-linear-Alkyl-benzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, zum Einsatz.
- 30
- 35

- Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Aniontenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.
- 40

- Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid,
- 45

Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein.

Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen

25

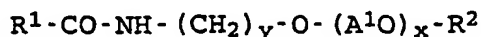


30

wobei B₁ ein C₆- bis C₂₂-Alkyl, B² Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B¹ für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl, B² für CH₃ und D für einen C₅- oder C₆-Rest.

Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀- bis C₁₈-Carbonsäuren.

Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



45 in der

R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

18

R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,
A¹ für C₂- bis C₄-Alkylen steht,
y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und
x einen Wert von 1 bis 6 hat.

5

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen

10 Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder

15 Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

20 Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 25 Gew.-%, vor allem 5 bis 20 Gew.-%, vor.

Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination un-

25 terschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B) 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder
35 Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.

Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

40 Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure);

45

C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernstein-säure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentan-tetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

5

C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

- 10 Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitritotriessigsäure, β -Alanindi-essigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Iso-serindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxy-methyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindies-
15 sigsäure.

Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

- 20 Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

25

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,
aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und
aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

- 30 einpolymerisiert sein können.

Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

35

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Mono-carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

40

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinyl-pyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine,

- 45 Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinyl-propionat eingesetzt.

20

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

- 5 Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

10

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich als organische Cobuilder vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis

- 15 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90

- 20 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis

- 25 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare

- 30 Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise

- 35 Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

40

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen

- 45 (ii) und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, 5 Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylen-glycole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5000$ wie z. B. Polyethylen-glycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - C_{22} -Alkohole, vgl. 10 US-A 5756456.

Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001004, US-A 5399286, DE-A 4106355 und EP-A 656914. Die Endgruppen der Polyglyoxyl- 15 säuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452. 20

Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Poly-asparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - C_{25} -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in 25 phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibernstein- 30 säure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyamino-carboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, N-Acylethyldiamintriacetate wie Lauroylethyldiamintriacetat und Alkylamide der Ethyldiamin- 35 tetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern (B), den anionischen Tensiden (C) und/oder den nichtionischen Tensiden (D), 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N- 45 diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

22

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z.B. Diper-
5 oxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoper-
oxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoff-
peroxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat,
Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder
Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an
10 organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von an-
organischen Peroxosalzen, z.B. Alkalimetallpersulfaten, oder
-peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis
15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis
8 Gew.-%, Bleichaktivatoren. Bei Color-Waschmitteln wird das
15 Bleichmittel (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator
eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren mit
vorhanden.

Als Bleichaktivatoren eignen sich:

20

- polyacylierte Zucker, z.B. Pentaacetylglucose;

- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkali-
metallsalze, z.B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder
25 Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;

25

- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z.B.
N,N,N',N'-Tetraacetylmethylendiamin und -ethylendiamin
(TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder
30 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethyl-
hydantoin;

30

- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesylacetamid
oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;

35

- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder
Urazole, z.B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;

40

- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-
succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder
O,N,N-Triacetylhydroxylamin;

- N,N'-Diacylsulfurylamide, z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-
sulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;

45

23

- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbis-caprolactam;
- 5 - Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- 10 - Oximester und Bisoximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim oder Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z.B. Essigsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 15 - Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 20 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z.B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- 25 - diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholinium-acetonitrilmethylsulfat;
- 30 - Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z.B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- α -Acyloxypolyacylmalonamide, z.B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- 35 - Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z.B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- 40 - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z.B. Methyl, oder aromatischen Resten z.B. Phenyl, in der 2-Position.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten.

- 45 Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleich-

katalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet.

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z.B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- 35 - kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C_8 -bis C_{16} -Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliniumsalze mit langkettigem Alkylrest;
- 40 - amphotere Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B. C_{12} - C_{18} -Alkylbetaine oder C_{12} - C_{18} -Alkylsulfobetaine oder
- 45 Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide;

25

- Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere (Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299, US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126, oder modifizierten Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxylpropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.);
- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, des N-Vinylimidazols, des N-Vinyloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 250 µm;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie

26

Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;

- 5 - Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuuildern);
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- 10 - Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- 15 - anorganische Stellmittel, z.B. Natriumsulfat;
- Konfektionierungshilfsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- 20 - Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- 25 - Korrosionsinhibitoren;
- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.
- 30 Eine erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.
- 35 Erfindungsgemäße pulver- oder granulatförmige Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganische Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8
- 40 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen
- 45 einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Textilwäsche-
5 vor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, welche 0,01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (A) und (B) neben den sonstigen üblichen Bestandteilen enthält. Dabei kann die Zugabe der Komponenten (A) und (B) im Prinzip separat in die Formulierung
10 erfolgen oder es kann die vorgefertigte Mischung aus (A) und (B) in die Formulierung eingearbeitet werden; letztere Methode ist in vielen Fällen die günstigere, insbesondere wenn (A) und (B) im Temperaturbereich von 10 bis 35°C ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln eine gemeinsame homogene flüssige Phase aus-
15 bilden.

Bevorzugt wird hierbei eine Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, welche weiterhin 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer kationischer
20 Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminoester und der Imidazoliniumsalze enthält.

Quartäre Diesterammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei
25 C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis pentamethylen)-Reste und zwei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Diesterammoniumsalze sind weiterhin insbesondere solche, die einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-trimethylen-Rest, der am mittleren C-Atom der Tri-methylen-Gruppierung einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-Rest trägt, und drei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Ge-
35 genion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Tetraalkylammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₁- bis C₆-Alkyl-Reste und zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)yl-Reste
40 am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Quartäre Diamidoammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)ylcarbonyl-amino-ethylen-Reste, einen Substi-
45 tuenten ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Polyoxyethylen mit bis zu 5 Oxyethylen-Einheiten und als vierten Reste

eine Methylgruppe am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat tragen.

Amidoaminoester sind insbesondere tertiäre Amine, die als Substituenten am N-Atom einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-amino-(mono- bis trimethylen)-Rest, einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyl-oxy-(mono- bis trimethylen)-Rest und eine Methylgruppe tragen.

- 10 Imidazolinsalze sind insbesondere solche, die in der 2-Position des Heterocyclus einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylrest, am neutralen N-Atom einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)yl-carbonyl-(oxy oder amino)-ethylen-Rest und am die positive Ladung tragenden N-Atom Wasserstoff, Methyl oder Ethyl tragen, Gegenionen sind hierbei beispielsweise
- 15 Chlorid, Bromid, Methosulfat oder Sulfat.

Bei den Textilwäschenachbehandlungs-Formulierungen kommen insbesondere Weichspül- und Weichpflegemittel in Betracht.

- 20 Sonstige übliche Bestandteile für eine solche Textilwäschevor- und Textilwäsche-nachbehandlungs-Formulierung sind nichtionische Tenside, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil Release Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und
- 25 Wasser in den hierfür üblichen Mengen.

- Die erfindungsgemäße Mischung aus den Komponenten (A) und (B) eignen sich in hervorragender Weise sowohl, in auf textiles Material aufgebracht Form, zum Schutz der menschlichen Haut vor
- 30 schädigender UV-Strahlung als auch zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe. Textiles Material, welches eine derartige erfindungsgemäße Mischung enthält, ist somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 35 Mit der erfindungsgemäßen Mischung aus den Komponenten (A) und (B) erzielt man insbesondere höhere UV-Schutzfaktoren (UPF). Weiterhin weist die erfindungsgemäße Mischung eine erhöhte Lichtechtheit aufgrund des verminderten Photoabbaus auf. Weiterhin stellen wäßrige Formulierungen, Zubereitungen und Systeme, die
- 40 die erfindungsgemäße Mischung enthalten, hinsichtlich der hydrophoben UV-Absorber stabilere Öl-in-Wasser-Emulsionen dar, was auf eine günstigere Teilchengrößenverteilung des hydrophoben UV-Absorber-Systems in der wäßrigen Phase zurückzuführen ist.
- 45 Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

29

Beispiel 1 - Anwendung bei der Textilwäschennachbehandlung im Weichspülbad und Bestimmung des UV-Schutzfaktors UPF

Weißes Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 100g/mm² und
5 einem UV-Schutz-faktor UPF = 4,50 wurde bei einer Wasserhärte von 3 mmol/l gewaschen. Der Waschprozeß bestand aus einem Hauptwaschgang bei 40°C mit einer handelsüblichen Waschmittelformulierung (Ariel® Color) und anschließendem Weichspülgang. Als Weichspüler wurde eine handelsübliche Formulierung (Lenor® care) in einer Do-
10 sierung von 1000 ppm, bezogen auf die Flotte, eingesetzt. Der Weichspüler-Formulierung war entweder kein textilfaseraffiner UV-Absorber oder jeweils 50, 100 oder 200 ppm, bezogen auf die Flotte, einer erfindungsgemäßen UV-Absorber-Mischung M1, M2, M3 oder M4 vor dem Weichspülen zugesetzt worden. Nach dem Weichspül-
15 gang wurde das Gewebe entnommen und in getrocknetem Zustand sein UV-Schutzfaktor UPF bestimmt.

Verwendete UV-Absorber-Mischungen M1 bis M4:

- 20 M1 = 75 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (Uvinul® N-539 T) + 25 Gew.-% 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure-n-hexylester
- M2 = 80 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester
25 + 20 Gew.-% 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphe-nyl)-propan-1,3-dion (Uvinul® BMBM)
- M3 = 75 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester
30 + 25 Gew.-% 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)-benzophenon (Uvinul® 408)
- M4 = 90 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester
35 + 10 Gew.-% 1,1-Bis-(neopentyloxycarbonyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien
- A1 = 100 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (zum Vergleich)

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Versuche:

40

45

Tabelle 1

| | UPF mit 50 ppm | UPF mit 100 ppm | UPF mit 200 ppm |
|---------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 5 | Mischung M1 | 10,5 | 15,4 |
| | Mischung M2 | 11,1 | 18,2 |
| | Mischung M3 | 9,6 | 16,4 |
| | Mischung M4 | 11,2 | 16,7 |
| 10 | | | |
| | UV-Absorber A1 | 8,6 | 13,5 |
| UPF ohne UV-Absorber: 4,7 | | | |

Die Ergebnisse belegen, daß der Einsatz der erfindungsgemäßen UV-Absorber-Mischungen M1, M2, M3 oder M4 zu höheren UV-Schutzfaktoren (UPF) des Baumwollgewebes führt als die alleinige Verwendung von A1 in der gleichen Menge.

Beispiel 2 - Anwendung bei der Textilwäschennachbehandlung im Weichspül und Bestimmung der Lichtstabilität des eingesetzten gefärbten Baumwollgewebes

Mit Reaktiv Schwarz 5 gefärbtes Baumwollgewebe (1/3 Richtttief-type) wurde im Weichspülgang mit einer handelsüblichen Formulierung (Lenor® care, 1000 ppm bezogen auf die Flotte) unter Zusatz einer erfindungsgemäßen UV-Absorber-Mischung M1, M2, M3, M4, M5, M6 oder M7 (jeweils 200 ppm bezogen auf die Flotte) im Flottenverhältnis 1:12,5 behandelt. Nach dem Weichspülgang wurden die Farbgewebe entnommen und in getrocknetem Zustand auf Lichtstabilität geprüft.

Eingesetzte UV-Absorber-Mischungen M1 bis M7:

M1 bis M4: siehe Beispiel 1

35

M5 = 90 Gew. % 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (Uvinul® N-539 T) + 10 Gew. % 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-amylphenyl)-2H-benzotriazol (Tinuvin 328)

40 M6 = 30 Gew. % 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester + 70 Gew. % 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy) benzophenon

45 M7 = 50 Gew. % 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester + 50 Gew. % Mischung aus β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl]-propionsäure-polyoxyethylenglykolester und Polyoxyethylen-

glykol-bis- β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl]-propionat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht >600 (Tinuvin® 1130)

- 5 A1 = 100 Gew.-% 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester
(zum Vergleich)

Die Lichtstabilitäten (Photostabilitäten) wurden wie folgt gemessen:

10

Die Proben wurden in einem Tischbelichtungsgerät SUNTEST® (Fa. Heraeus, Hanau) für 14 Stunden (unter out-door-Bedingungen) belichtet. Von den Färbungen wurden mittels eines Spektralphotometers incl. Integrationskugel ("Lambda 900" der Fa. Perkin Elmer)

- 15 jeweils die Remissionsspektren vor und nach der Belichtung gemessen. Diese Remissionsspektren wurden entsprechend der Kubelka-Munk-Theorie in K/S-Spektren umgerechnet (K = Absorptionskoeffizient, S = Streukoeffizient). Die Photostabilitäten werden anhand der nach 14-stündiger Belichtung verbleibenden K/S-Werte bezogen
20 auf die K/S-Werte vor Belichtung bewertet (K/S jeweils beim Maximum der K/S-Spektren). Je größer der in Tabelle 2 angegebene Wert in % ist, desto größer ist die Photostabilität.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen:

25

Tabelle 2

| | UV-Absorber | Dosierung [ppm] | K/S (14 h) / K/S (0 h) x 100 % |
|----|-------------|-----------------|--------------------------------|
| 30 | ohne | - | 65,2 % |
| | A1 | 200 | 67,7 % |
| | M1 | 200 | 69,7 % |
| | M2 | 200 | 70,8 % |
| 35 | M3 | 200 | 73,3 % |
| | M4 | 200 | 71,6 % |
| | M5 | 200 | 72,9 % |
| | M6 | 200 | 76,5 % |
| 40 | M7 | 200 | 70,1 % |

- Die Ergebnisse belegen, daß der Einsatz der erfindungsgemäßen UV-Absorber-Mischungen M1 bis M7 das Farbgewebe wirksamer vor Farbverblässung durch UV-Strahlen schützt als die alleinige Verwen-
45 dung von UV-Absorber A1 in der gleichen Menge.

Beispiel 3 - Herstellung von homogenen flüssigen Mischungen aus (A) und (B)

Die nachfolgenden Kombinationen aus Verbindungen (A) und (B) bilden beim Zusammenmischen bei Raumtemperatur ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln eine gemeinsame homogene und klare flüssige Phase aus [in Klammern sind beispielhafte Gew.-Mischungsverhältnisse von (A) zu (B) angegeben]. Diese Zusammenstellung ist nur eine exemplarische Auswahl aus den im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglichen Mischungen aus (A) und (B), die derartige homogene flüssige Phasen ausbilden.

Als Verbindung (A) wurde in allen Fällen der 2-Ethylhexylester von 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure (Uvinul® N-539 T) verwendet.

Als Verbindungen (B) wurden eingesetzt:

- 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-amylphenyl)-2H-benzotriazol (Tinuvin® 328) [90:10],
- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-n-octylphenyl (Tinuvin® 329) [90:10],
- 2-Hydroxy-3-sec.-butyl-5-tert.-butyl-benzotriazol (Tinuvin® 350) [80:20],
- Mischung aus β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionsäure-polyoxyethylenglykolester und Polyoxyethylenglykol-bis- β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht >600 (Tinuvin® 1130) [50:50, 20:80],
- 2-Hydroxy-3-dodecyl-5-methylphenyl-benzotriazol (Tinuvin® 571) [70:30],
- 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Uvinul® M40) [80:20],
- 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Uvinul® BMBM) [80:20],
- 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)-benzophenon (Uvinul® 3008) [75:25],
- 1,1-Bis-(neopentyloxycarbonyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien [90:10],
- 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure-n-hexylester [67:33, 80:20],
- 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)-benzophenon [30:70, 75:25],
- 1,1-Dicyano-2-(4-butyloxy)phenyl-2-phenyl-ethen [90:10],
- 1,1-Bis-(neopentyloxycarbonyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadien + 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)-benzophenon [70:10:20],
- 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxybenzoyl)-benzoesäure-n-hexylester + 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)-benzophenon [40:10:50],
- Mischung aus β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionsäure-polyoxyethylenglykolester und Polyoxyethylenglykol-bis- β -[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl]-propionat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht

33

>600 (Tinuvin® 1130) + 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)-benzophenon (Uvinul® 3008) [45:40:15].

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Mischung aus
- 5 (A) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines C₆- bis C₁₈-Alkylesters oder C₅- bis C₈-Cycloalkylesters der 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure und
- 10 (B) 90 bis 10 Gew.-% mindestens einer weiteren Verbindung, welche mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 450 nm aufweist und strukturell verschieden von den Verbindungen (A) ist.
- 15 2. Mischung nach Anspruch 1 aus
- (A) 30 bis 70 Gew.-% mindestens einer Verbindung (A) und
- 20 (B) 70 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung (B).
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Verbindungen (B) mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 330 bis 380 nm aufweisen.
- 25 4. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die Verbindungen (B) mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 315 nm (UV-B-Bereich) mit einem E₁¹-Wert von mindestens 200 und mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 315
- 30 bis 400 nm (UV-A-Bereich) mit einem E₁¹-Wert von mindestens 200 aufweisen.
5. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei der die Verbindungen (A) und die Verbindungen (B) im Temperaturbereich von 10
- 35 bis 35°C ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln eine gemeinsame homogene flüssige Phase ausbilden.
6. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei der die Verbindungen (B) einen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten log P
- 40 von mindestens 1,9 aufweisen.
7. Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei der die Verbindungen (B) ausgewählt sind aus der Gruppe der
- 45 (a) Phenylbenzotriazole,
(b) Dibenzoylmethane,
(c) Ester der p-Aminobenzoesäure,

- (d) Ester der Zimtsäure,
 - (e) Ester der Salicylsäure,
 - (f) stickstofffreien 2-Hydroxybenzophenone,
 - (g) Phenylbenzimidazole,
 - 5 (h) von den Verbindungen (A) strukturell verschiedenen Acrylate,
 - (i) Diarylbutadiene,
 - (j) aminosubstituierten Hydroxybenzophenone und
 - (k) Triazine.
- 10
8. Verwendung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als textilfaseraffine UV-Absorber.
9. Verwendung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 in auf
- 15 textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung.
10. Verwendung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der
- 20 Farbe.
11. Verwendung einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als textilfaseraffine UV-Absorber für textiles Material, das aus Cellulose besteht oder Cellulose enthält.
- 25
12. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
- 30
13. Verfahren zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.
- 35
14. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei
- 40 der Textilausrüstung aufbringt.
15. Verfahren zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblassung der Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei
- 45 der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenachbehandlung aufbringt.

16. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei der Textilausrüstung aufbringt.
- 5
17. Verfahren zur Erhöhung des UV-Schutzfaktors UPF von textilem Material, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 auf textiles Material bei der Textilwäsche und/oder der Textilwäschevor- oder Textilwäschenach-
- 10
- behandlung aufbringt.
18. Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 20 Gew.-% einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.
- 15
19. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung, enthaltend 0,01 bis 40 Gew.-% einer Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 neben den sonstigen üblichen Bestandteilen.
- 20
20. Textilwäschevor- und Textilwäschenachbehandlungs-Formulierung nach Anspruch 19, enthaltend weiterhin 1 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammonium-
- 25
- salze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminoester und der Imidazoline.
21. Textiles Material, enthaltend eine Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 30
22. Verwendung von UV-Absorbern aus der Gruppe der Diarylbutadiene und der aminosubstituierten Hydroxybenzophenone als textilfaseraffine UV-Absorber in auf textiles Material aufgebracht Form zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und/oder zum Schutz von gefärbtem textilem
- 35
- Material vor Verblassung der Farbe.
- 40
- 45



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72935 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/42**,
C11D 3/42, D06M 13/402, 15/59, D06P 5/08, D06M
13/224

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03470

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. März 2001 (27.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 15 086.1 28. März 2000 (28.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEIDENFELDER,**
Thomas [DE/DE]; Friedensstrasse 2a, 67354 Römerberg
(DE). **WAGENBLAST, Gerhard** [DE/DE]; Am Jude-
nacker 8, 67157 Wachenheim (DE). **DETERING, Jürgen**
[DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE).
HABECK, Thorsten [DE/DE]; In der Oelkelter 8, 67149
Meckenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 14. Februar 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UV-ABSORBING MIXTURE WITH TEXTILE FIBRE AFFINITY

(54) Bezeichnung: TEXTILFASERAFFINE UV-ABSORBER-MISCHUNG

(57) Abstract: The invention relates to a mixture, comprising (A) 10 to 90 wt. % of at least one C₆ to C₁₈ alkyl ester, or C₅ to C₈ cycloalkyl ester of 2-cyano-3,3-diphenylacrylic acid and (B) 90 to 10 wt. % of at least one further compound, with at least one UV absorption maximum in the range 280 to 450 nm and structurally different from compound (A). Said mixture is suitable for the protection of human skin from damaging UV radiation and for the protection of coloured textile materials from colour fading.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus : (A) 10 bis 90 Gew.-% mindestens eines C₆- bis C₁₈-Alkylesters oder C₅- bis C₈-Cycloalkylesters der 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure und (B) 90 bis 10 Gew.-% mindestens einer weiteren Verbindung, welche mindestens ein UV-Absorptionsmaximum im Bereich von 280 bis 450 nm aufweist und strukturell verschieden von den Verbindungen (A) ist. Diese Mischung eignet sich als textilfaseraffine UV-Absorber zum Schutz der menschlichen Haut vor schädigender UV-Strahlung und zum Schutz von gefärbtem textilem Material vor Verblässung der Farbe.

WO 01/72935 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42 C11D3/42 D06M13/402 D06M15/59 D06P5/08
D06M13/224

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D D06M D06L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 658 075 A (OREAL) 16 August 1991 (1991-08-16) page 2, line 16 - line 32; claims; example 1 --- | 1,2,4,7 |
| X | US 5 770 183 A (LINARES FRANCISCO J) 23 June 1998 (1998-06-23) claims --- | 1-7 |
| A | WO 97 44422 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 27 November 1997 (1997-11-27) cited in the application page 4 -page 10; claims --- | 1,6, 18-21 |
| X | DE 196 43 515 A (BASF AG) 23 April 1998 (1998-04-23) claims; examples --- | 1,2,4,7 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2001

Date of mailing of the international search report

09/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 01/03470

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 659 877 A (CIBA GEIGY AG) 28 June 1995 (1995-06-28) claims ---- | 1,7,8, 18-21 |
| P,A | DE 199 18 967 A (BASF AG) 2 November 2000 (2000-11-02) the whole document ---- | 1-22 |
| X | US 6 033 649 A (PITTET GILBERT ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) the whole document ---- | 1,4,7,9 |
| X | WO 99 06014 A (RASPANTI GIUSEPPE ;MALPEDE ALVERIO (IT); 3V SIGMA SPA (IT)) 11 February 1999 (1999-02-11) claims 1,2,42; example 5 ----- | 1,2,4,7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03470

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2658075 | A | 16-08-1991 | FR 2658075 A1 | 16-08-1991 |
| | | | AT 96654 T | 15-11-1993 |
| | | | AU 652742 B2 | 08-09-1994 |
| | | | AU 7310591 A | 03-09-1991 |
| | | | CA 2076003 A1 | 15-08-1991 |
| | | | DE 69100593 D1 | 09-12-1993 |
| | | | DE 69100593 T2 | 31-03-1994 |
| | | | DK 514491 T3 | 29-11-1993 |
| | | | EP 0514491 A1 | 25-11-1992 |
| | | | ES 2060370 T3 | 16-11-1994 |
| | | | WO 9111989 A1 | 22-08-1991 |
| | | | JP 2975682 B2 | 10-11-1999 |
| | | | JP 5504572 T | 15-07-1993 |
| | | | PT 96709 A , B | 31-10-1991 |
| | | | US 5587150 A | 24-12-1996 |
| | | | US 5576354 A | 19-11-1996 |
| | | | ZA 9101104 A | 27-11-1991 |
| US 5770183 | A | 23-06-1998 | NONE | |
| WO 9744422 | A | 27-11-1997 | AU 710428 B2 | 23-09-1999 |
| | | | AU 2638497 A | 09-12-1997 |
| | | | AU 729357 B2 | 01-02-2001 |
| | | | AU 2772497 A | 09-12-1997 |
| | | | BR 9709020 A | 09-05-2000 |
| | | | BR 9709021 A | 09-05-2000 |
| | | | CA 2255854 A1 | 27-11-1997 |
| | | | DE 69702344 D1 | 27-07-2000 |
| | | | DE 69702344 T2 | 19-10-2000 |
| | | | WO 9744422 A1 | 27-11-1997 |
| | | | WO 9744424 A1 | 27-11-1997 |
| | | | EP 0901512 A1 | 17-03-1999 |
| | | | EP 0912673 A1 | 06-05-1999 |
| | | | ES 2147672 T3 | 16-09-2000 |
| | | | TR 9802388 T2 | 22-02-1999 |
| | | | TR 9802389 T2 | 22-02-1999 |
| | | | US 5919751 A | 06-07-1999 |
| | | | ZA 9703494 A | 23-10-1998 |
| | | | ZA 9703932 A | 12-04-1999 |
| DE 19643515 | A | 23-04-1998 | DE 19643515 A1 | 23-04-1998 |
| | | | EP 0838214 A2 | 29-04-1998 |
| | | | JP 10120543 A | 12-05-1998 |
| | | | US 6153174 A | 28-11-2000 |
| EP 0659877 | A | 28-06-1995 | AU 684116 B2 | 04-12-1997 |
| | | | AU 8160894 A | 29-06-1995 |
| | | | BR 9405213 A | 01-08-1995 |
| | | | EP 0659877 A2 | 28-06-1995 |
| | | | GB 2285065 A , B | 28-06-1995 |
| | | | IL 112069 A | 05-04-1998 |
| | | | JP 7216740 A | 15-08-1995 |
| | | | NZ 270206 A | 28-08-1995 |
| | | | US 6174854 B1 | 16-01-2001 |
| | | | ZA 9410243 A | 23-06-1995 |
| DE 19918967 | A | 02-11-2000 | DE 19918967 A1 | 02-11-2000 |
| | | | AU 4551300 A | 10-11-2000 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03470

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19918967 | A | WO 0065142 A1 | 02-11-2000 |
| US 6033649 | A | 07-03-2000 | |
| | | AU 719298 B2 | 04-05-2000 |
| | | AU 7540396 A | 26-06-1997 |
| | | EP 0780119 A1 | 25-06-1997 |
| | | IL 119814 A | 16-07-2000 |
| | | JP 9175974 A | 08-07-1997 |
| | | ZA 9609425 A | 18-06-1997 |
| WO 9906014 | A | 11-02-1999 | |
| | | IT 1293508 B1 | 01-03-1999 |
| | | AU 736477 B2 | 26-07-2001 |
| | | AU 8977898 A | 22-02-1999 |
| | | WO 9906014 A2 | 11-02-1999 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: nationales Aktenzeichen

PLT/EP 01/03470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/42 C11D3/42 D06M13/402 D06M15/59 D06P5/08
D06M13/224

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D D06M D06L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | FR 2 658 075 A (OREAL) 16. August 1991 (1991-08-16) Seite 2, Zeile 16 - Zeile 32; Ansprüche; Beispiel 1 --- | 1,2,4,7 |
| X | US 5 770 183 A (LINARES FRANCISCO J) 23. Juni 1998 (1998-06-23) Ansprüche --- | 1-7 |
| A | WO 97 44422 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 27. November 1997 (1997-11-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 4 -Seite 10; Ansprüche --- | 1,6, 18-21 |
| X | DE 196 43 515 A (BASF AG) 23. April 1998 (1998-04-23) Ansprüche; Beispiele --- | 1,2,4,7 |
| | --- -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2001

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' nationales Aktenzeichen

PLT/EP 01/03470

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | EP 0 659 877 A (CIBA GEIGY AG) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Ansprüche --- | 1,7,8, 18-21 |
| P,A | DE 199 18 967 A (BASF AG) 2. November 2000 (2000-11-02) das ganze Dokument --- | 1-22 |
| X | US 6 033 649 A (PITTET GILBERT ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) das ganze Dokument --- | 1,4,7,9 |
| X | WO 99 06014 A (RASPANTI GIUSEPPE ;MALPEDE ALVERIO (IT); 3V SIGMA SPA (IT)) 11. Februar 1999 (1999-02-11) Ansprüche 1,2,42; Beispiel 5 ----- | 1,2,4,7 |

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03470

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FR 2658075 | A | 16-08-1991 | FR 2658075 A1 | 16-08-1991 |
| | | | AT 96654 T | 15-11-1993 |
| | | | AU 652742 B2 | 08-09-1994 |
| | | | AU 7310591 A | 03-09-1991 |
| | | | CA 2076003 A1 | 15-08-1991 |
| | | | DE 69100593 D1 | 09-12-1993 |
| | | | DE 69100593 T2 | 31-03-1994 |
| | | | DK 514491 T3 | 29-11-1993 |
| | | | EP 0514491 A1 | 25-11-1992 |
| | | | ES 2060370 T3 | 16-11-1994 |
| | | | WO 9111989 A1 | 22-08-1991 |
| | | | JP 2975682 B2 | 10-11-1999 |
| | | | JP 5504572 T | 15-07-1993 |
| | | | PT 96709 A ,B | 31-10-1991 |
| | | | US 5587150 A | 24-12-1996 |
| | | | US 5576354 A | 19-11-1996 |
| | | | ZA 9101104 A | 27-11-1991 |
| US 5770183 | A | 23-06-1998 | KEINE | |
| WO 9744422 | A | 27-11-1997 | AU 710428 B2 | 23-09-1999 |
| | | | AU 2638497 A | 09-12-1997 |
| | | | AU 729357 B2 | 01-02-2001 |
| | | | AU 2772497 A | 09-12-1997 |
| | | | BR 9709020 A | 09-05-2000 |
| | | | BR 9709021 A | 09-05-2000 |
| | | | CA 2255854 A1 | 27-11-1997 |
| | | | DE 69702344 D1 | 27-07-2000 |
| | | | DE 69702344 T2 | 19-10-2000 |
| | | | WO 9744422 A1 | 27-11-1997 |
| | | | WO 9744424 A1 | 27-11-1997 |
| | | | EP 0901512 A1 | 17-03-1999 |
| | | | EP 0912673 A1 | 06-05-1999 |
| | | | ES 2147672 T3 | 16-09-2000 |
| | | | TR 9802388 T2 | 22-02-1999 |
| | | | TR 9802389 T2 | 22-02-1999 |
| | | | US 5919751 A | 06-07-1999 |
| | | | ZA 9703494 A | 23-10-1998 |
| | | | ZA 9703932 A | 12-04-1999 |
| DE 19643515 | A | 23-04-1998 | DE 19643515 A1 | 23-04-1998 |
| | | | EP 0838214 A2 | 29-04-1998 |
| | | | JP 10120543 A | 12-05-1998 |
| | | | US 6153174 A | 28-11-2000 |
| EP 0659877 | A | 28-06-1995 | AU 684116 B2 | 04-12-1997 |
| | | | AU 8160894 A | 29-06-1995 |
| | | | BR 9405213 A | 01-08-1995 |
| | | | EP 0659877 A2 | 28-06-1995 |
| | | | GB 2285065 A ,B | 28-06-1995 |
| | | | IL 112069 A | 05-04-1998 |
| | | | JP 7216740 A | 15-08-1995 |
| | | | NZ 270206 A | 28-08-1995 |
| | | | US 6174854 B1 | 16-01-2001 |
| | | | ZA 9410243 A | 23-06-1995 |
| DE 19918967 | A | 02-11-2000 | DE 19918967 A1 | 02-11-2000 |
| | | | AU 4551300 A | 10-11-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03470

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19918967 A | | WO 0065142 A1 | 02-11-2000 |
| US 6033649 A | 07-03-2000 | AU 719298 B2 | 04-05-2000 |
| | | AU 7540396 A | 26-06-1997 |
| | | EP 0780119 A1 | 25-06-1997 |
| | | IL 119814 A | 16-07-2000 |
| | | JP 9175974 A | 08-07-1997 |
| | | ZA 9609425 A | 18-06-1997 |
| WO 9906014 A | 11-02-1999 | IT 1293508 B1 | 01-03-1999 |
| | | AU 736477 B2 | 26-07-2001 |
| | | AU 8977898 A | 22-02-1999 |
| | | WO 9906014 A2 | 11-02-1999 |

This Page Blank (uspto)